

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-129037
(P2000-129037A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 9/06		C 0 8 L 9/06	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-305510

(22) 出願日 平成10年10月27日 (1998. 10. 27)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 中川 隆二

東京都小平市小川東町3-3-8-205

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

Fターム (参考) 4J002 AC08X AC11W FD010 GN01

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物、これをトレッドに用いた空気入りタイヤおよび競技用タイヤ

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性と破壊特性が良好で、しかもウェットスキッド抵抗性、およびドライグリップ性に優れたゴム組成物を得る。

【解決手段】 特定のスチレン-ブタジエン共重合体 (A) と特定の水添率のスチレン-ブタジエン共重合体 (B) とをゴム成分とし、かつ共重合体 (B) の結合スチレン量が共重合体 (A) の結合スチレン量より所定量多い構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量が10～50重量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%である、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレン-ブタジエン共重合体(A)100重量部に対して、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量が25～70重量%、ブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体(B)が10～200重量部の割合で配合され、かつ共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量が以下の式共重合体(B)の前記結合スチレン量>共重合体(A)の前記結合スチレン量+10を満たす関係にあるゴム成分を含んでなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 共重合体(A)のポリスチレン換算重量平均分子量が $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 共重合体(A)の結合スチレン量が20～40重量%であることを特徴とする請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項4】 共重合体(A)のブタジエン部のビニル結合量が30～60%であることを特徴とする請求項1、2または3記載のゴム組成物。

【請求項5】 共重合体(B)のブタジエン部の二重結合のうち80%以上が水素添加されていることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項6】 共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量が以下の式共重合体(B)の前記結合スチレン量 \geq 共重合体(A)の前記結合スチレン量+15を満たす関係にあることを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項7】 共重合体(A)100重量部に対して、共重合体(B)が20～100重量部の割合で配合されることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項に記載のゴム組成物。

【請求項8】 請求項1～7のうちいずれか1項に記載のゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項9】 請求項1～7のうちいずれか1項に記載のゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする競技用タイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高性能空気入りタイヤ

のトレッドに適したゴム組成物に関し、さらに詳しくは、耐摩耗性と破壊特性が良好で、グリップ特性に特に優れた高性能及び競技用タイヤのトレッドゴムに適したゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、自動車の高速走行安定性に対する要求が一段と厳しくなっており、自動車のタイヤトレッド用ゴム材料に從來から要求されてきた耐摩耗性や破壊特性に加えて、ウェットスキッド抵抗性およびドライグリップ性に優れたゴムが強く望まれるようになってきた。しかし、これらの特性を同時に満足させるのは困難であり、特に、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性およびドライグリップ性は、それぞれ相反する関係にある。グリップ性はそのゴム組成物のヒステリシスロス特性に依存しており、従来、ゴム組成物のグリップ性を高めるために、芳香族系の軟化剤を多量に配合していたが、このことは、破壊特性の低下をもたらすという不都合があった。

【0003】この点を改良するために、特開昭63-101440号公報記載の発明では低分子量SBRを用いることが提案されているが、低分子量といえどもこれは架橋性を有する二重結合があるので、一部の低分子量成分がマトリックスのゴムと架橋を形成しマトリックスに取り込まれ、十分なヒステリシスロスを発生しないという問題があった。また、低分子量成分が架橋によりマトリックスに取り込まれないようにするため二重結合部を水素添加により飽和結合にした場合、マトリックスとの相溶性が著しく悪くなり、その結果破壊特性が低下したり、低分子量成分がブリードしてくるという問題があった。

【0004】また、特公昭59-52664号、特開昭58-147442号、特開昭58-147443号、特開昭60-240746号、特開昭61-203145号、特開昭62-135506号、特開昭64-16845号などの公報記載の発明には、高分子量体と低分子量体とのブレンドにより加工性、低燃費性、破壊特性およびグリップ性の改良を狙ったゴム組成物が開示されているが、ウェットスキッド特性、ドライグリップ特性および耐摩耗性については、十分に満足できるものではない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、自動車の高速走行安定性に対する要求を満たすために、自動車タイヤの耐摩耗性および破壊特性に加えて、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性を満足する新規なゴム組成物、これをトレッドゴムに使用した空気入りタイヤおよび競技用タイヤを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定のマイクロ構造を有する水添スチレン-ブタジエン共重合体がマ

トリックスゴムと相溶することを見出し、その結果、破壊特性と高グリップ性が両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明のゴム組成物は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ であり、結合スチレン量が10～50重量%、ブタジエン部のビニル結合量が20～70%である、リチウム系重合開始剤で重合されたスチレン-ブタジエン共重合体(A)100重量部に対して、ゲル浸透クロマトグラフィーにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量が $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ であり、結合スチレン量が25～70重量%、ブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加された水添スチレン-ブタジエン共重合体(B)が10～200重量部の割合で配合され、かつ共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量が以下の式

共重合体(B)の前記結合スチレン量>共重合体(A)の前記結合スチレン量+10

を満たす関係にあるゴム成分を含んでなることを特徴とする。

【0008】また、本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする。さらに、本発明の競技用タイヤは、上記ゴム組成物をトレッドゴムに使用したことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

【0010】本発明では、共重合体(A)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: gel permeation chromatography)により得られたポリスチレン換算重量平均分子量を $4.0 \times 10^5 \sim 3.0 \times 10^6$ と規定するが、これは、 4.0×10^5 未満では破壊特性が低下し、 3.0×10^6 を超えると重合溶液の粘度が高くなり生産性が低くなるからである。同様の観点から、好ましくは、 $7.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^6$ である。また、共重合体(A)の結合スチレン量を10～50重量%と規定するが、これは、10重量%未満では破壊特性が低下し、ウェットスキッド抵抗性と他の特性とを同時に満足することが困難であり、50重量%を超えると耐摩耗性が低下するからである。同様の観点から、好ましくは、20～40重量%である。また、共重合体(A)のブタジエン部のビニル結合量を20～70%と規定するが、これは、20%未満ではウェットスキッド抵抗性が不十分であり、70%を超えると耐摩耗特性が低下するからである。同様の観点から、好ましくは、30～60%である。共重合体(A)の結合スチレン量とブタジエン部のビニル結合量が上記好適範囲にある場合に、ウェットスキッド抵抗性と耐摩耗性のバランスにおいて優れている。

【0011】さらに、本発明では、共重合体(B)のG

PCにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量を $5.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^5$ と規定するが、これは、 5.0×10^3 未満では破壊特性、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が劣り、 2.0×10^5 を超えるとウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が劣るからである。また、共重合体(B)の結合スチレン量を25～70重量%と規定するが、これは、25重量%未満では、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が不十分であり、70重量%を超えると、樹脂状になるため組成物が固くなり、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性が低下するからである。また、共重合体(B)のブタジエン部の二重結合のうち60%以上が水素添加されていることを規定するが、これは、水添率が60%未満では共重合体(A)との共架橋性が起こり、十分なグリップ性が得られないからである。水添率は高いほど共重合体(A)との共架橋性が下がるので、ヒステリシスロスが高くなり、優れたグリップ性を発揮する。この観点から、好ましい水添率の範囲は80%以上である。また、本発明のゴム組成物は、共重合体(A)100重量部に対して、共重合体(B)を10～200重量部の割合で配合することを規定するが、これは、10重量部未満では強度とドライグリップ性の改良が不十分であり、200重量を超えるとムーニー粘度が低くなり過ぎて生産性が悪くなるからである。同様の観点から、好ましくは20～100重量部である。

【0012】さらに、本発明のゴム組成物は、共重合体(A)の結合スチレン量と共重合体(B)の結合スチレン量が以下の式

共重合体(B)の前記結合スチレン量>共重合体(A)の前記結合スチレン量+10

を満たす関係にあることを規定するが、これは、共重合体(A)と共重合体(B)との相溶性を得るためであり、結合スチレン含量の差が10%以下の場合、相溶性が得られず、共重合体(B)のゴム表面へのブリードが起こり、タイヤのトレッドゴムを構成した場合、ケースゴム等の他部材との十分な接着が得られず、また、破壊強度も得られないからである。しかるに、上記条件を満たす共重合体(B)を用いることにより、優れた強度とグリップ性を満足するゴム組成物を得ることができる。また、より完全な相溶性を得るために共重合体(A)と水添共重合体(B)の結合スチレン含量の差が15重量%以上であることが好ましい。

【0013】共重合体(A)は、ブタジエンとスチレンとを炭化水素溶媒中でエーテルまたは第三級アミンの存在下にリチウム系重合開始剤を用いて共重合させることにより得られる。

【0014】上記炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、

ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素を用いることができる。これらの炭化水素は単独でも、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。これらの炭化水素の中では、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が好ましい。

【0015】上記重合開始剤としては、有機リチウム化合物が好ましく、その例としては、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム；フェニルリチウム、トリルリチウムなどのアリルリチウム；ビニルリチウム、プロペニルリチウムなどのアルケニルリチウム；テトラメチレンジリチウム、ペンタメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、デカメチレンジリチウムなどのアルキレンジリチウム；1, 3-ジリチオベンゼン、1, 4-ジリチオベンゼンなどのアリレンジリチウム；1, 3, 5-トリリチオシクロヘキサン、1, 2, 5-トリリチオナフタレン、1, 3, 5, 8-テトラリチオデカン、1, 2, 3, 5-テトラリチオ-4-ヘキシルアントラセン等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムおよびテトラメチレンジリチウムであり、特に好ましくは、*n*-ブチルリチウムである。

【0016】上記有機リチウム化合物の使用量は、反応操作における重合速度および生成される重合体の分子量によって決定されるが、通常、単量体100g当たりリチウム原子として0.02〜5mg原子程度、好ましくは0.05〜2mg原子である。

【0017】共重合体(A)を得るための重合反応は、バッチ重合方式、連続重合方式のいずれの方式によっても行うことができる。上記重合反応における重合温度は、0〜130℃の範囲が好ましい。また、重合反応は、等温重合、昇温重合あるいは断熱重合のいずれの重合形式によっても行うことができる。さらに、重合を行う際には、反応容器内にゲルが生成するのを防止するために、1, 2-ブタジエンなどのアレン化合物を添加することもできる。

【0018】一方、水添スチレン-ブタジエン共重合体(B)は、共重合体(A)と同様の方法により合成したポリマーを常法の水添方法により得ることができる。すなわち、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸コバルト、1〜3族の有機金属化合物からなる水素化触媒；カーボン、シリカ、けいそう土などで担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム金属触媒；コバルト、ニッケル、ロジウム、ルテニウム錯体等から選択される一種を触媒として1〜100気圧の加圧水素下で水素化する。

【0019】本発明においては、共重合体(A)の重合溶液に共重合体(B)の重合溶液を添加し、スチレン-

ブタジエン共重合体を含む重合反応溶液を得、この溶液から通常の溶液重合法で用いられる方法(例えば、溶液状態で安定剤などを添加した後、直接乾燥するか、スチームストリッピングする方法)によって、ゴム分と溶剤とを分離して洗浄し、乾燥して、本発明のゴム組成物を得ることができる。

【0020】本発明のゴム組成物のゴム成分は、共重合体(A)と共重合体(B)のみでもよいし、さらに、他のジエン系ゴムたとえば天然ゴム、ポリイソプレンゴム、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴムなどとブレンドして用いてもよい。これらにカーボンブラックまたはシリカなどの補強剤や各種の配合剤を加えてロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどによって混練りした後、硫黄、加硫促進剤などを添加して加硫し、タイヤ用トレッドゴムとして用いることができる。本発明のゴム組成物に乳化重合スチレン-ブタジエンゴムをブレンドした場合には、特に高速走行重視型タイヤとして好適であり、ポリブタジエンをブレンドした場合は特に低温特性重視型タイヤとして好適である。

【0021】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を制限するものではない。なお、以下の実施例における各種物性は、次の方法によって評価した。

(1) 分子量(M_w)および分子量分布(M_w/M_n)は、ウォーターズ社製244型GPCを用い、検知器として示差屈折計を用い、次の条件で測定する。

カラム：東洋ソーダ製カラムGMH-3、GMH-6、G6000H-6

移動相：テトラヒドロフラン

(2) ポリスチレン換算重量平均分子量

ウォーターズ社製単分散スチレン重合体を用い、GPCによる単分散スチレン重合体のピークの分子量とGPCのカウント数との関係を予め求めて検量線を作成し、これを用いて、重合体のポリスチレン換算での分子量を求めた。

(3) 加硫物性

破壊強度は、JISK6301に従って測定した。ウェットスキッド抵抗性およびドライスキッド抵抗性は、スキッドテスターにより、濡れた路面上および乾いた路面を再現して評価した。耐摩耗性は、ランボーン式摩耗試験機により評価した。

【0022】共重合体(A-1)の合成

十分に窒素置換した拌翼付きの5リットルオートクレーブに、シクロヘキサン3000g、テトラヒドロフラン(THF)12g、1, 3-ブタジエン200gおよびスチレン100gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、*n*-ブチルリチウム0.10gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認した。その後、老化防止

剤として2, 6-ジメチル-ブチル-p-クレゾールを3.5g加えた。分析値を表1に示す。
共重合体(A-2)~(A-8)の合成
モノマーの仕込み比、触媒量等を変えた他は前記と同様にして合成した。分析値を表1に示す。

【0023】共重合体(B-1)の合成
十分に窒素置換した拌翼付きの5リットルオートクレーブに、シクロヘキササン3000g、テトラヒドロフラン(THF)12g、1, 3-ブタジエン150gおよびスチレン150gを導入し、オートクレーブ内の温度を21℃に調整した。次に、n-ブチルリチウム1.50gを加えて昇温条件下で60分間重合し、モノマーの転化率が99%であることを確認したのちトリブチルシリルクロライド4.68gを加え重合を停止した後、予め*

*別容器で調製したナフテン酸ニッケル：トリエチルアルミニウム：ブタジエン=1：3：3(モル比)の触媒液を共重合体中のブタジエン部1000モルに対しニッケル1モルとなるよう仕込んだ。その後、反応系内に水素圧力30atmで水素を導入し、80℃で反応させた。水素添加率は四塩化炭素を溶媒として用い、15重量%の濃度で測定した100MHzのプロトンNMRの不飽和結合部のスペクトルの減少から算出した。分析値を表2に示す。

10 共重合体(B-2)~(B-7)の合成
モノマーの仕込み比、触媒量、水素圧力などを変えた他は前記と同様にして合成した。分析値を表2に示す。

【0024】

【表1】

共重合体(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
結合スチレン量(重量%)	33	5	33	20	33	41	32	33
ビニル結合量(%)	40	40	40	60	80	35	41	30
重量平均分子量	7.0×10^5	7.0×10^5	3.1×10^5	1.05×10^5	7.1×10^5	6.5×10^5	1.5×10^6	7.2×10^5

【0025】

※ ※【表2】

共重合体(B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
結合スチレン量(重量%)	50	48	50	22	33	50	48
重量平均分子量	1.5×10^4	1.6×10^4	3.0×10^4	1.5×10^4	1.5×10^4	1.6×10^4	1.5×10^5
水添率(%)	85	40	70	83	0	65	90

【0026】表3に示す配合にてバンバリーミキサーで30★【0028】
混合し、ゴム組成物を得、その加硫物性を表4に示す。 【表4】

【0027】

【表3】

	重量部
共重合体(A)	100
共重合体(B)	変 量
カーボンブラック(ISAF)	100
アロマオイル	20
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 #1	1
加硫促進剤 #2	0.4
加硫促進剤 #3	1
硫 黄	1.5

#1 N-1, 3-ジメチル-ブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

#2 1, 3-ジフェニルグアニジン

#3 ジベンゾチアジリジサルファイド

	比較例 1	実施例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 2	比較例 6
共重合体 (A) (重量部)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-2 (100)	A-3 (100)	A-4 (100)	A-5 (100)
共重合体 (B) (重量部)	B-2 (80)	B-1 (80)	B-3 (80)	B-4 (80)	B-1 (80)	B-1 (80)	B-1 (80)	B-1 (80)
破壊強度 (指数)	100	110	95	85	90	92	108	100
ウェットスキッド抵抗 性 (指数)	100	105	100	90	85	100	106	105
ドライグリップ性 (指数)	100	115	98	96	90	98	113	100
耐摩耗性 (指数)	100	110	96	90	100	92	120	95

(表4の続き)

	比較例 7	比較例 8	実施例 3	実施例 4	比較例 9	実施例 5	実施例 6
共重合体 (A) (重量部)	A-1 (100)	A-6 (100)	A-7 (100)	A-8 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)	A-1 (100)
共重合体 (B) (重量部)	B-1 (5)	B-1 (80)	B-1 (80)	B-1 (80)	B-5 (80)	B-6 (80)	B-7 (80)
破壊強度 (指数)	110	95	103	108	100	108	110
ウェットスキッド抵抗 性 (指数)	97	105	103	104	98	104	107
ドライグリップ性 (指数)	98	100	112	110	99	110	115
耐摩耗性 (指数)	100	94	115	110	100	110	120

比較例 1 を 100 とし、数字が大きい程ほど良好であることを示す。

【0029】表4に示す結果から明らかなように、各実施例の加硫物は、各比較例の加硫物に比べて耐摩耗性、破壊特性、ウェットスキッド抵抗性、およびドライグリップ性のバランスに優れている。また、上記と同様にして調製した実施例1～6および比較例1の7種のゴム組成物をトレッドゴムとして用いて、タイヤサイズ：315/40R18の競技用タイヤを作製し、テストコースの走行に供した。各実施例のタイヤは、いずれも、耐摩耗性、ウェットスキッド抵抗性、ドライグリップ性共に、比較例1のタイヤに対して良好であった。

【0030】

*【発明の効果】本発明によれば、特定のスチレン-ブタジエン共重合体と特定の水素添加された低分子量スチレン-ブタジエン共重合体とをブレンドすることにより、耐摩耗性と破壊特性が良好で、しかもウェットスキッド抵抗性、およびドライグリップ性に優れたゴム組成物が得られる。このゴム組成物は、タイヤトレッド用ゴムとして好適であり、これをトレッドゴムに使用した空気入りタイヤは、特に最近要望されている高速走行安定性に優れており、さらに、本発明のゴム組成物を競技用タイヤのトレッドゴムとした場合には、上記効果が顕著に現れる。

*